

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319019

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C01G 25/00
B01D 53/94
B01J 20/06
B01J 20/30
B01J 23/10
B01J 27/053

(21)Application number : 2000-058924

(71)Applicant : DAIICHI KIGENSOKAGAKU KOGYO CO
LTD

(22)Date of filing : 03.03.2000

(72)Inventor : UMEMOTO SADACHIKA
NAKATANI TOSHIO
OUCHI KIMIO

(30)Priority

Priority number : 11057968 Priority date : 05.03.1999 Priority country : JP

(54) ZIRCONIUM-CERIUM BASED COMPOUND OXIDE AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zirconium-cerium based compound oxide excellent especially in thermal stability and redox properties.

SOLUTION: This zirconium-cerium based compound oxide is a compound oxide containing zirconium and cerium, wherein (1) a ≥ 95 vol.% crystalline phase of the compound oxide consists of cubic crystal of zirconia-ceria based solid solution and (2) a ≥ 75 vol.% cubic crystal ratio can be kept even after such a process is repeated twice or more that the compound oxide is thermally treated at 1,000°C and then cooled to a room temperature. And the method for manufacturing the zirconium-cerium based compound oxide consists of mixing basic zirconium sulfate with a solution containing cerium ion to form a mixed solution and of adding a base to the mixed solution to form a precipitation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3595874

[Date of registration] 17.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the multiple oxide containing a zirconium and a cerium -- it is -- more than 95 volume % of (1) crystal phase -- the cubic of the zirconia-Seria system solid solution -- it is -- (2) -- the zirconium-cerium system multiple oxide characterized by the cubic ratio concerned being more than 75 volume % also after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the multiple oxide concerned at 1000 degrees C twice or more. [and]

[Claim 2] the multiple oxide containing a zirconium and a cerium -- it is -- the initial oxygen amount of adsorption of (1) -- two or more 800micromol-O₂/g-CeO -- it is -- (2) -- the zirconium-cerium system multiple oxide characterized by having 70% or more of oxygen amount of adsorption of the initial oxygen amount of adsorption concerned also after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the multiple oxide concerned at 1000 degrees C twice or more. [and]

[Claim 3] the multiple oxide containing a zirconium and a cerium -- it is -- the initial oxygen amount of adsorption of (1) -- two or more 800micromol-O₂/g-CeO -- it is -- (2) -- the zirconium-cerium system multiple oxide according to claim 1 characterized by having 70% or more of oxygen amount of adsorption of the initial oxygen amount of adsorption concerned also after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the multiple oxide concerned at 1000 degrees C twice or more. [and]

[Claim 4] The zirconium-cerium system multiple oxide according to claim 1 to 3 whose specific surface area after heat-treating a multiple oxide at 1100 degrees C is more than 10m²/g.

[Claim 5] The zirconium-cerium system multiple oxide according to claim 1 to 4 whose presentation ratio is 10 - 70 % of the weight as a zirconium dioxide as 30 - 90 % of the weight, and cerium oxide.

[Claim 6] Furthermore, the zirconium-cerium system multiple oxide containing at least one sort of a rare earth metal (except for a cerium), titanium, and a hafnium according to claim 1 to 5.

[Claim 7] Furthermore, the zirconium-cerium system multiple oxide according to claim 1 to 6 contained in the range which does not exceed 3 % of the weight by making sulfur into sulfuric-acid voice.

[Claim 8] The manufacture approach of the zirconium-cerium system multiple oxide characterized by making sediment generate by adding a base into the mixed liquor concerned after mixing a basic sulfuric-acid zirconium and the solution containing cerium ion.

[Claim 9] The manufacture approach according to claim 8 that mixed liquor contains a rare earth metal (except for a cerium), titanium, and at least one sort of ion of a hafnium.

[Claim 10] The catalyst ingredient for emission gas purification containing a zirconium-cerium system multiple oxide according to claim 1 to 7.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a new zirconium-cerium system multiple oxide and its manufacture approach. Furthermore, this invention relates to the catalyst ingredient for emission gas purification containing the above-mentioned multiple oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the three way component catalyst which can remove to coincidence the hydrocarbon, the carbon monoxide, and nitrogen oxides in the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile, as a catalytic activity component, in order to raise the catalytic activity with platinum group metals, such as platinum, a rhodium, and palladium, cerium oxide with a oxidation reduction property is used.

[0003] However, since the oxidation reduction property of cerium oxide falls remarkably under an elevated temperature 800 degrees C or more, it is known for the catalyst containing platinum group metals and cerium oxide that the catalyst engine performance will tend to deteriorate.

[0004] In order to maintain the oxidation reduction property of the cerium oxide under an elevated temperature, rare earth metals other than a cerium and/or the oxide of a zirconium are added, and the approach of controlling the crystallization is proposed (for example, JP,64-58347,A, JP,63-116741,A, etc.). Moreover, cerium oxide and a zirconium dioxide are beforehand prepared as a multiple oxide, and using this is also indicated (for example, JP,62-168544,A, JP,1-281144,A, JP,4-284875,A, etc.).

[0005] Moreover, in order to raise the function as the co-catalyst or catalyst support of an offgas treatment catalyst, the method of improving the stability and the oxidation reduction property of specific surface area in cerium oxide and the multiple oxide containing a zirconium dioxide is also indicated (for example, JP,4-55315,A, patent No. 2698302, JP,5-286772,A, JP,9-278444,A, etc.). And the durable temperature over degradation of the stability of specific surface area required of a co-catalyst and catalyst support and a oxidation reduction property improves by about 1000 degrees C with strengthening of the regulation system about an exhaust gas by the end of today when the cure against environmental preservation of earth environment is progressing.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the stability of the specific surface area in the multiple oxide of the cerium oxide-zirconium dioxide of these former is after 1000-degree-C heat-treatment, and even the multiple oxide which is not heat-treating 20m about 2/g and a oxidation reduction property is about 2/g oxygen amount-of-adsorption 0.1 mmol-O.

[0007] Under transit of the fixed conditions of an automobile (at the time [For example, Japan] of 10 mode transit), the great portion of total emission of the hydrocarbon which was not purified is discharged rather than the temperature as which a catalyst begins to function at the time of low temperature. The temperature as which this catalyst begins to function is called T50 (temperature which reaches 50% of rate of purification of the rate of the highest purification). The attempt which shortens time amount until a catalyst is heated is made by bringing a catalyst close to an engine more. According to this measure, the durable temperature for which the catalyst is asked will exceed 1000 degrees C, and, moreover, it will be put to a repeat heat cycle called rapid heating and cooling to ordinary temperature. For this reason, development of the new catalyst ingredient with which may be satisfied of these demands is needed.

[0008] On the other hand, as a process which unites cerium oxide and a zirconium dioxide with homogeneity, water-solution ***** containing the water solution which generally contains cerium ion, and zirconium ion is added, and there is a method of collecting compound salt precipitate (JP,9-278444,A).

[0009] however, gel ** with many moisture content to the compound salt precipitate by the above-mentioned approach -- since it is a high hydroxide, the filtration for removing an impurity or a solid-liquid-separation process is needed for an excess. Therefore, the processing speed per time not only becomes slow inevitably, but heat energy required for an oxide in order to carry out heat conversion becomes huge. Thus, it is hard to say that the conventional manufacture approach is suitable for manufacture on a industrial scale.

[0010] Therefore, this invention is made in view of the trouble of this conventional technique, and sets it as the main purposes to offer the zirconium-cerium system multiple oxide which was excellent in thermal stability and an oxidation reduction property especially.

[0011]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly, this invention person finds out that the multiple oxide obtained by the specific process discovers a unique property, and came to complete this invention at last.

[0012] That is, this invention relates to a following zirconium-cerium system multiple oxide and its following manufacture approach.

[0013] 1. the multiple oxide containing a zirconium and a cerium -- it is -- more than 95 volume % of (1) crystal phase -- the cubic of the zirconia-Seria system solid solution -- it is -- (2) -- the zirconium-cerium system multiple oxide (the first invention) characterized by the cubic ratio concerned being more than 75 volume % also after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the multiple oxide concerned at 1000 degrees C twice or more. [and]

[0014] 2. the multiple oxide containing a zirconium and a cerium -- it is -- the initial oxygen amount of adsorption of (1) -- two or more 800micromol-O₂/g-CeO -- it is -- (2) -- the zirconium-cerium system multiple oxide (the second invention) characterized by having 70% or more of oxygen amount of adsorption of the initial oxygen amount of adsorption concerned also after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the multiple oxide concerned at 1000 degrees C twice or more. [and]

[0015] 3. Manufacture approach of zirconium-cerium system multiple oxide characterized by making sediment generate by adding base into the mixed liquor concerned after mixing basic sulfuric-acid zirconium and solution containing cerium ion.

[0016] Furthermore, this invention relates to the catalyst ingredient for emission gas purification which contains the zirconium-cerium system multiple oxide of a publication in the 1st term of the above, or the 2nd term.

[0017]

[Embodiment of the Invention] the multiple oxide with which the zirconium-cerium system multiple oxide of the first invention contains a zirconium and a cerium -- it is -- more than 95 volume % of (1) crystal phase -- the cubic of the zirconia-Seria system solid solution -- it is -- (2) -- also after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the multiple oxide concerned at 1000 degrees C twice or more (especially 3 times or more), it is characterized by the cubic ratio concerned being more than 75 volume %. [and]

[0018] More than 99 volume % is the cubic of the zirconia-Seria system solid solution preferably more than 95 volume % of the crystal phase in a multiple oxide. By carrying out this cubic ratio to more than 95 volume %, the engine performance which was excellent as a catalyst ingredient etc. can be demonstrated.

[0019] Moreover, also after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the above-mentioned multiple oxide at 1000 degrees C twice or more, the above-mentioned cubic ratio is more than 80 volume % preferably more than 75 volume %. When it follows, for example, the above-mentioned process is repeated twice, the multiple oxide which is within the limits of the above-mentioned cubic ratio is included by this invention.

[0020] The above-mentioned process heat-treats the 5g of the above-mentioned multiple oxides at 1000 degrees C among an oxidizing atmosphere in the electric furnace currently beforehand heated by 1000 degrees C for a crucible for 3 hours, subsequently takes out a crucible from an electric furnace, and, specifically, carries out neglect cooling to a room temperature (about 18 degrees C) in a desiccator. This heating / cooling cycle is repeated twice or more (also in the following, the second invention, and an example, it is the same).

[0021] the multiple oxide with which the zirconium-cerium system multiple oxide of the second invention contains a zirconium and a cerium -- it is -- the initial oxygen amount of adsorption of (1) -- two or more 800micromol-O₂/g-CeO -- it is -- (2) -- also after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the multiple oxide concerned at 1000 degrees C twice or more (especially 3 times or more), it

is characterized by having 70% or more of oxygen amount of adsorption of the initial oxygen amount of adsorption concerned. [and]

[0022] The initial oxygen amounts of adsorption are two or more 1000micromol-O₂/g-CeO preferably two or more 800micromol-O₂/g-CeO.

[0023] moreover -- after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the above-mentioned multiple oxide at 1000 degrees C twice or more -- the initial oxygen amount of adsorption concerned -- it has 80% or more of oxygen amount of adsorption preferably 70% or more. That is, it is desirable that the rate of degradation of the oxygen amount of adsorption is less than 30% in the second invention.

[0024] As for the second invention, it is desirable to have the requirements for the first invention further. namely, more than 95 volume % of (1) crystal phase -- the cubic of the zirconia-Seria system solid solution - it is -- (2) -- also after repeating the process cooled to a room temperature after heat-treating the multiple oxide concerned at 1000 degrees C twice or more (especially 3 times or more), it is desirable that the cubic ratio concerned is more than 75 volume %. [and]

[0025] As for the first invention and the second invention (both are hereafter called "this invention" collectively), it is still more desirable that the specific surface area (BET adsorption method) after heat-treating a multiple oxide at 1100 degrees C is more than 20m²/g especially more than 10m²/g. It is desirable that the specific surface area after heat-treating at 1100 degrees C especially for 3 hours serves as the above-mentioned value.

[0026] What is necessary is just to usually make it into 30 - 60 % of the weight as a zirconium dioxide preferably ten to 70% of the weight as a zirconium dioxide as 40 - 70 % of the weight, and cerium oxide as 30 - 90 % of the weight, and cerium oxide, although what is necessary is just to set up the presentation ratio in this invention suitably according to the application of a final product etc.

[0027] In this invention, other metals (the third metal) may be contained if needed. For example, titanium besides rare earth metals, such as a scandium, an yttrium, a lanthanum, PURASEOJIUMU, neodium, samarium, europium, GADORIUMU, a terbium, a dysprosium, a holmium, an erbium, a thulium, an ytterbium, and a lutetium, a hafnium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, molybdenum, a tungsten, an indium, tin, antimony, Lynn, etc. are mentioned. These can be used by one sort or two sorts or more. In especially this invention, at least one sort of a rare earth metal (except for a cerium), titanium, and a hafnium is desirable also in this. In this case, it is more desirable that at least one sort of a lanthanum, PURASEOJIUMU, and neodium is included at least. By adding these third metal, control of a crystal phase or the heat cycle stability of a oxidation reduction property can be raised more certainly.

[0028] although what is necessary is just to set up the content of these third metals suitably according to the class of the third metal to be used, the application of a final product, etc. -- usually -- as an oxide -- the inside of a multiple oxide -- 30 or less % of the weight -- desirable -- 1 - 15 % of the weight -- more -- desirable -- 5 - 14 % of the weight -- then, it is good.

[0029] Furthermore, sulfur can also be made to contain with sulfate (SO₄) by this invention. Thereby, especially a oxidation reduction property can be raised further. the range which does not usually exceed 3 % of the weight among a multiple oxide although the content of this sulfate sulfur can be suitably changed by the presentation of a multiple oxide, the application of a final product, etc. -- desirable -- 0.05 - 1.5 % of the weight -- then, it is good.

[0030] After mixing a basic sulfuric-acid zirconium and the solution containing cerium ion as the manufacture approach of this invention multiple oxide, for example, it can carry out by making precipitate generate by adding a base into the mixed liquor concerned.

[0031] The hydrate of the compound which is not restricted, for example, is shown especially as a basic sulfuric-acid zirconium in ZrOSO₄, ZrO₂, 5ZrO₂ and 3SO₃, and 7ZrO₂ and 3SO₃ grade is mentioned. These can be used by one sort or two sorts or more.

[0032] Generally, the thing or commercial item with which the particle size by small optical measurement of solubility is obtained as floc which has the particle size of 0.1-about ten micrometers as floc of the particle which is dozens of A, and was obtained by the well-known process can be used for such basic salt. For example, "Gmelin Handbuch and TEIL 42 What was indicated by; Zirkonium (ISBN 3-540-93242-9, 334-353, 1958)" etc. can be used.

[0033] The solution which will not be restricted especially if cerium ion (what is generally shown by Ce³⁺ and Ce⁴⁺) exists in stability, for example, was made to dissolve a cerium salt in a suitable solvent can be used for the solution containing cerium ion. As a cerium salt, organic-acid salts, such as inorganic-acid salts, such as a nitrate of a cerium, a sulfate, and a chloride, acetate of a cerium, and an oxalate, can be used, for

example. More specifically, a cerium nitrate (III), a cerium nitrate (IV), cerium chloride (III), cerium <4> sulfate (IV), an ammonium nitrate (III), etc. are mentioned.

[0034] Moreover, although it will not be restricted as the above-mentioned solvent especially if a cerium salt, a zirconium salt, etc. can be dissolved, water, alcohols (for example, a methanol, ethanol, etc.), etc. can usually be used. What is necessary is just to usually make it into 10 - 20 % of the weight preferably about 1 to 25% of the weight, although the concentration of a solution can be suitably changed with the presentation ratio of a multiple oxide etc.

[0035] Furthermore, what is necessary is just to make the ion of the metal concerned contain in mixed liquor, when making a multiple oxide contain the third metal. For example, the compounds (for example, organic-acid salts, such as inorganic-acid salts, such as a sulfate of the third metal, a nitrate, and a chloride, acetate, and an oxalate etc.) containing the third metal may be blended with the solution or mixed liquor which contains cerium ion as it is, or the solution of the above-mentioned compound may be prepared beforehand, and this solution may be blended with the above-mentioned solution, mixed liquor, or a basic sulfuric-acid zirconium.

[0036] Furthermore, what is necessary is to add the solution containing sulfate ion or just to make it hold the sulfate ion of a basic sulfuric-acid zirconium, when making a multiple oxide contain sulfate sulfur. What is necessary is to add the compounds (for example, sulfates, such as a sulfuric acid or an ammonium sulfate, a sodium sulfate, potassium sulfate, and an aluminum sulfate etc.) containing sulfate ion in said solution, or to prepare the solution of an addition component beforehand, and just to blend this solution with said solution or a basic sulfuric-acid zirconium, when adding the solution containing sulfate ion. What is necessary is to change pH at the time of adding a base, for example and making a hydroxide generate as an approach of holding the sulfate ion of a basic sulfuric-acid zirconium, and just to control for sulfate ion not to ****.

[0037] The concentration of a solution etc. can be adjusted suitably and the blending ratio of coal of a basic sulfuric-acid zirconium and the solution containing cerium ion can determine it so that it may become the aforementioned presentation ratio. Moreover, what is necessary is just to usually make preferably 80 degrees C or less of temperature of mixed liquor into 20-50 degrees C.

[0038] Subsequently, after mixing a basic sulfuric-acid zirconium and the solution containing cerium ion, a base is added into the mixed liquor concerned and it is made to generate precipitate.

[0039] Especially as a base, it is not restricted, for example, well-known alkali chemicals, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, an ammonium carbonate, and ammonia, can be used. It is desirable to use strong bases, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, especially in this invention. Moreover, as for these bases, adding as a water solution is desirable. In this case, what is necessary is just to usually make especially [as possible] concentration of a water solution into 20 - 25 % of the weight preferably about 5 to 50% of the weight, although pH adjustment is not limited.

[0040] The content of the sulfate sulfur in a multiple oxide is especially controllable by this invention by changing the addition (namely, pH) of a base. What is necessary is just to usually make pH of mixed liquor less than [12 or more] into 14. What is necessary is just to set up the addition of the base according to a desired content suitably within the limits of this.

[0041] The generated precipitate is recoverable by the well-known solid-liquid-separation approach, after carrying out filtration, rinsing, etc. according to the recovery approach adopted with the well-known coprecipitation method etc. The collected precipitate may be dried if needed. Desiccation may be any of air drying or stoving.

[0042] In this invention, precipitate may be calcinated further if needed. What is necessary is just to usually calcinate them above 400 degrees C in an oxidizing atmosphere or atmospheric air, although especially baking conditions are not restricted. The upper limit of burning temperature is not restricted especially as long as a desired multiple oxide is obtained. What is necessary is just to usually make it into about 1 - 8 hours, after the temperature of a baking object reaches laying temperature although what is necessary is just to set up firing time suitably according to burning temperature etc. After baking may perform well-known grinding processing, classification processing, etc. if needed.

[0043] The catalyst ingredient for emission gas purification of this invention can be used as a catalyst, a co-catalyst, catalyst support, etc., including this invention zirconium-cerium system multiple oxide. It is useful as a co-catalyst which assists especially work of the noble metals (for example, platinum, a rhodium, palladium, iridium, etc.) which are the active ingredients for emission gas purification in directly under [engine]. Moreover, it can use suitably also as an OSC (oxygen adsorption) structure corresponding to the monitoring of OBD-II regulation.

[0044]

[Function] By the manufacture approach of this invention, a base is added into the mixed liquor containing a basic sulfuric-acid zirconium and cerium ion. Neutralization of the sulfate ion in a basic sulfuric-acid zirconium and the hydroxide ion (OH-) supplied by the base and neutralization of cerium ion and the hydroxide ion advance to coincidence.

[0045] At this time, cerium ion exists alternatively near the sulfuric-acid site of a basic sulfuric-acid zirconium with chemical compatibility with sulfate ion, and it hydroxylates it also in the front face of a basic sulfuric-acid zirconium (depending on the advance degree of neutralization, it is zirconium hydroxide).

Generally this phenomenon follows the principle of anaphase precipitate or the coprecipitation.

[0046] In this invention, the precipitate which the zirconium and the cerium united with homogeneity can be efficiently obtained by using this characteristic reaction. Moreover, in this reaction process, the sulfate ion contained in a basic sulfuric-acid zirconium by the difference of the chemistry compatibility of a zirconium and a cerium, and sulfate ion generates the intermediate field once combined with cerium ion (or hydroxylation cerium) (or chemisorption), after being desorbed from a zirconium. The content of this phenomenon in the inside of the multiple oxide of sulfate sulfur is clear to the oxidation reduction property resulting from cerium oxide instead of the thermal stability of the specific surface area resulting from a zirconium dioxide also from influencing greatly.

[0047]

[Effect of the Invention] By especially the manufacture approach of this invention, since a basic sulfuric-acid zirconium is used as a zirconium precursor, the high zirconium-cerium system multiple oxide of chemical homogeneity can be efficiently manufactured with sufficient repeatability, and it is suitable for production on a industrial scale.

[0048] Since the zirconium-cerium system multiple oxide of this invention has the high structure of chemical homogeneity, it is excellent in thermal stability and a oxidation reduction property. Therefore, the outstanding thermal stability and the outstanding oxidation reduction property are maintainable also to a heating-cooling cycle especially.

[0049] For this reason, when using this as catalyst ingredients for emission gas purification in an internal combustion engine (a catalyst, a co-catalyst, catalyst support, etc.), also in the heating-cooling cycle by halt-starting-acceleration-halt of an engine, there is almost no change of the crystal structure, the outstanding oxidation reduction property is stabilized, and it can obtain.

[0050]

[Example] An example and the example of a comparison are shown below, and the description of this invention is clarified more. However, this invention is not limited to these examples. The measuring method of each physical-properties value was performed by the following approach. In addition, in the zirconium in an example, the hafnium (1.3 - 2.5 % of the weight as an oxidation hafnium) is contained as an unescapable impurity.

(1) It investigated by the presentation ratio ICP-emission spectrochemical analysis of a multiple oxide.

(2) It measured with the oxygen pulse method in 600 degrees C using oxygen amount-of-adsorption equipment "Multitasking TPD (TPD-1-AT)" (product made from a Japanese bell).

(3) The rate of degradation of the oxygen amount of adsorption (OSC)

It asked to be shown in a bottom type by $OSC(\%) = \frac{OSC0 - OSC2}{OSC0} \times 100$ after repeating the initial oxygen amount of adsorption (OSC0) of a multiple oxide, and two heating-cooling cycles by the initial oxygen amount of adsorption.

[0051] It asked to be shown in the bottom type of a cubic ratio in $OSC(\%) = \frac{OSC0 - OSC2}{OSC0} \times 100$

(4) crystal phase by $OSC(\%)$ reinforcement (Ia) of the cubic crystal face (111) of a multiple oxide by the cubic of a multiple oxide, and the sum (Ia+Ib) of the cubic crystal face (111) on the strength of a pure cerium oxide simple substance. In addition, each reinforcement was measured using equipment "Geiger FREX RAD-2C" (Rigaku make).

[0052] Cubic ratio (volume %) = it measured with the plasma combustion-infrared absorption method using $\frac{Ia}{Ia+Ib} \times 100$ sulfate-sulfur content equipment "HORIBA EMIA-520" (Horiba make).

[0053] The example 1 basicity sulfuric-acid zirconium (86g is contained as a zirconium dioxide) was distributed in 1000g of water, the cerium-nitrate water solution (88g is contained as cerium oxide), the lanthanum nitrate water solution (18g is contained as lanthanum oxide), and the nitric-acid PURASEOJIUMU water solution (8g is contained as oxidization PURASEOJIUMU) were added further, and mixed liquor was prepared.

[0054] Subsequently, the 25-% of the weight sodium-hydroxide water solution was added until pH of mixed liquor was set to 13.5, and precipitate was obtained. Solid liquid separation of the generated precipitate was

carried out, it was collected, and solid content was calcinated at 660 degrees C among atmospheric air for 3 hours.

[0055] The crystal phase of the obtained multiple oxide was a single cubic, and the initial oxygen amount of adsorption was 412micromol-O₂/g (940micromol-O₂ / g-CeO₂). Presentation ratios were 42.9 % of the weight of zirconium dioxides, 43.8 % of the weight of cerium oxide, 9.1 % of the weight of lanthanum oxide, and 4.1 % of the weight of oxidization PURASEOJUMU. The sulfate sulfur content was 0.1 % of the weight. Moreover, the rate of degradation of 100 volume % and the oxygen amount of adsorption of the cubic ratio after a heating-cooling cycle was 7%. The BET specific surface area after heat-treating at 1100 degrees C for 3 hours was 22m²/g, and the oxygen amounts of adsorption were 840micromol-O₂ / g-CeO₂.

[0056] An example 2 - 5 basicity sulfuric-acid zirconium, a cerium-nitrate water solution, a lanthanum nitrate water solution, and nitric-acid PURASEOJUMU were blended by the ratio (g) shown in Table 1, and also the multiple oxide was produced like the example 1. Each rate of a cubic of each obtained multiple oxide was more than 95 volume %.

[0057] The cubic ratio after the presentation ratio of each multiple oxide, the content of sulfate sulfur, the initial oxygen amount of adsorption, and a heating-cooling cycle, the rate of degradation of the oxygen amount of adsorption, the oxygen amount of adsorption after heat-treating at 1100 degrees C for 3 hours, and a BET specific surface area are shown in Table 2, respectively.

[0058]

[Table 1]

表1 実施例2～5における調製条件

(但し、表中の数値は各組成の酸化物としての重量)

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
塩基性硫酸ジルコニウム	120	120	104	144
硝酸セリウム水溶液	60	60	72	42
硝酸ランタン水溶液	20	10	16	4
硝酸プラセオジウム水溶液	—	10	8	—
硝酸ネオジウム水溶液	—	—	—	10

[0059]

[Table 2]

表2 実施例2～5における組成割合及び特性値

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
酸化ジルコニウム(%)	60.1	59.8	52.0	71.8
酸化セリウム(%)	29.8	29.8	36.0	21.2
酸化ランタン(%)	9.6	4.8	8.0	1.9
酸化プラセオジウム(%)	—	4.9	3.8	—
酸化ネオジウム(%)	—	—	—	5.1
硫酸態硫黄(%)	0.5	0.7	0.2	0.05
初期酸素吸着量 (μmol-O ₂ /g)	358	321	362	254
初期酸素吸着量 (μmol-O ₂ /g-CeO ₂)	1201	1077	1008	1198
酸素吸着量の劣化率(%)	10	12	10	10
立方晶比率(%)	88	85	92	89
酸素吸着量 (1100℃) (μmol-O ₂ /g-CeO ₂)	1040	734	878	1052
比表面積 (1100℃) (m ² /g)	24	21	15	28

[0060] The cerium-nitrate water solution (74g is contained as cerium oxide) and the lanthanum nitrate water solution (2g as a lanthanum trioxide) were added, and mixed liquor was prepared in the example of comparison 1 zirconium-nitrate water solution (24g is contained as a zirconium dioxide), and it added 2g of ammonium sulfates further in it. 25-% of the weight aqueous ammonia was added into this mixed liquor until pH was set to 10.2, and it was made to generate precipitate. Solid liquid separation of the precipitate was carried out, and the obtained solid content was calcinated at 660 degrees C among atmospheric air for 3 hours. As for the crystal phase of this multiple oxide, two kinds of cubics, i.e., the cubic of a multiple oxide, and the cubic of a cerium oxide simple substance were intermingled. Each physical properties of the obtained multiple oxide were investigated like the example 1. The result is shown in Table 3.

[0061] In the example of comparison 2 zirconium-hydroxide water solution (84g is contained as a zirconium dioxide), the cerium-nitrate water solution (116g is contained as cerium oxide) was added, and mixed liquor was prepared in it. 25-% of the weight aqueous ammonia was added into mixed liquor until pH was set to 10.2, and it was made to generate precipitate. Solid liquid separation of the precipitate was carried out, and the obtained solid content was calcinated at 660 degrees C among atmospheric air for 3 hours. As for the crystal phase of this multiple oxide, two kinds of cubics, i.e., the cubic of a multiple oxide, and the cubic of

a cerium oxide simple substance were intermingled. Each physical properties of the obtained multiple oxide were investigated like the example 1. The result is shown in Table 3.

[0062]

[Table 3]

	比較例 1	比較例 2
酸化ジルコニウム (%)	23.8	42.1
酸化セリウム (%)	73.2	57.9
酸化ランタン (%)	2.0	—
硫酸態硫黄 (%)	1.0	—
初期酸素吸着量 ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$)	467	474
初期酸素吸着量 ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g-CeO}_2$)	632	817
酸素吸着量の劣化率 (%)	61	42
立方晶比率 (%)	20	59
酸素吸着量 (1100°C) ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g-CeO}_2$)	175	355
比表面積 (1100°C) (m^2/g)	6	8

[0063] Heating / cooling cycle (heat treatment cycle) trial was repeated 4 times about the multiple oxide obtained in example of trial 1 example 1, the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison. It analyzed by X-ray diffraction for every one heating / cooling cycle about each sample. The result is shown in drawing 1 -3, respectively. Moreover, OSC was measured for every one heating / cooling cycle about each sample. The result is shown in drawing 4.

[0064] From drawing 1 -3, by repeating a heat treatment cycle shows that the reinforcement of the peak equivalent to the Seria (111) side becomes strong, and the reinforcement of the peak equivalent to the cubic (111) side of the zirconia-Seria system solid solution is falling with the multiple oxide of the examples 1 and 2 of a comparison. Sintering of Seria advances and this shows that the catalyst engine performance is falling. On the other hand, even if the multiple oxide of an example 1 repeats a heat treatment cycle, the cubic of the zirconia-Seria system solid solution is dominance, and it turns out that generation of pure Seria is prevented and it is stabilizing.

[0065] Moreover, with the multiple oxide of the examples 1 and 2 of a comparison, by repeating a heat treatment cycle shows that the oxygen amount of adsorption is falling sharply from drawing 4. On the other hand, in the example 1, it turns out that such a fall is not accepted but the engine performance stabilized comparatively can be demonstrated.

[0066] About the multiple oxide obtained in the example of trial 2 example 5, the same heating / cooling cycle (heat treatment cycle) trial as the example 1 of a trial was performed. The result is shown in drawing 5. Moreover, OSC was measured for every one heating / cooling cycle like the example 1 of a trial. The result is shown in drawing 6.

[0067] The cubic of the zirconia-Seria system solid solution is dominance, and drawing 5 shows generation of pure Seria being prevented and stabilizing, even if the multiple oxide of an example 5 repeats a heat treatment cycle like an example 1. Moreover, drawing 6 shows that the sharp fall of the oxygen amount of adsorption is not accepted, but the engine performance stabilized comparatively can be demonstrated in the example 5.

[Translation done.]

* NOTICES *

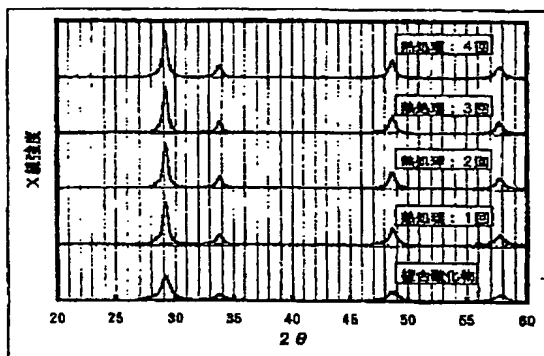
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

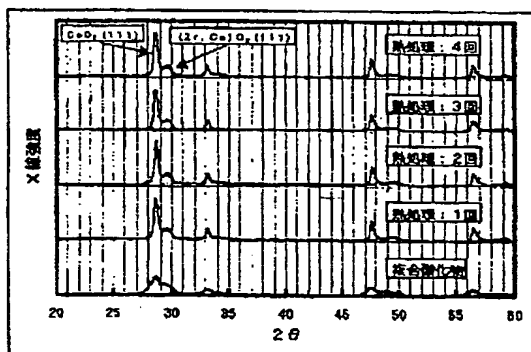
[Drawing 1]

図1 実施例1の複合酸化物における繰り返し熱処理後のX線回折スペクトル例



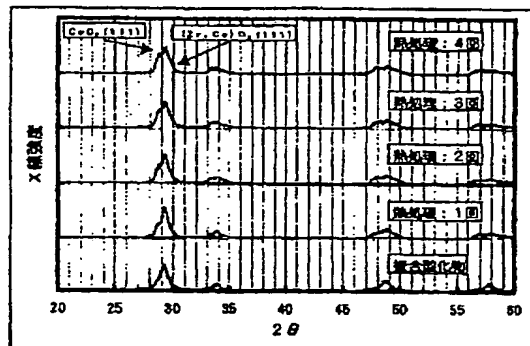
[Drawing 2]

図2 比較例1の複合酸化物における繰り返し熱処理後のX線回折スペクトル例



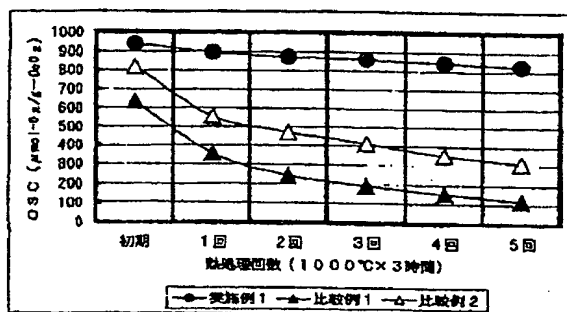
[Drawing 3]

図3 比較例2の複合酸化物における繰り返し熱処理後のX線回折スペクトル例



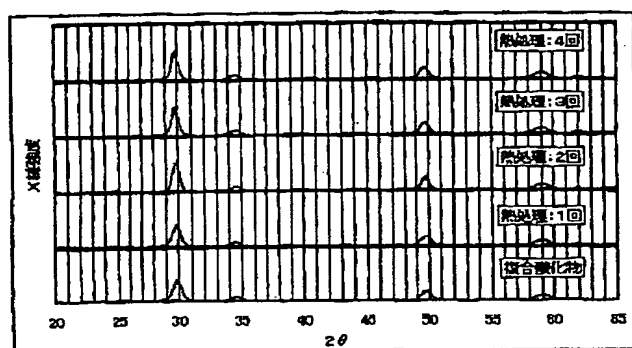
[Drawing 4]

図4 繰返し熱処理による酸液吸着量の変化例



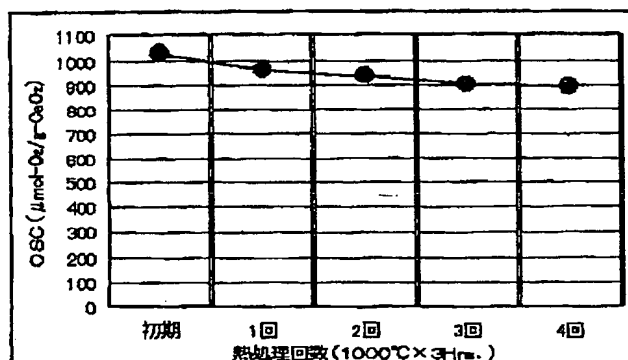
[Drawing 5]

図5 実施例5の複合酸化物における繰返し熱処理後のX線回折スペクトル例



[Drawing 6]

図6 実施例5の複合酸化物における繰返し熱処理による酸液吸着量の変化例



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319019

(P2000-319019A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 1 G 25/00		C 0 1 G 25/00	
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 20/06	B
B 0 1 J 20/06		20/30	
20/30		23/10	Z A B A
23/10	Z A B	27/053	A
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-58924 (P2000-58924)

(22) 出願日 平成12年3月3日 (2000. 3. 3)

(31) 優先権主張番号 特願平11-57968

(32) 優先日 平成11年3月5日 (1999. 3. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000208662

第一稀元素化学工業株式会社

大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号

(72) 発明者 梅本 禎親

大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内

(72) 発明者 中谷 利雄

大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニウム-セリウム系複合酸化物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】特に、熱安定性及び酸化還元特性に優れたジルコニウム-セリウム系複合酸化物を提供することを主な目的とする。

【解決手段】ジルコニウム及びセリウムを含む複合酸化物であって、(1) 結晶相の95体積%以上がジルコニア-セリア系固溶体の立方晶であり、かつ、(2) 当該複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上繰り返した後でも、当該立方晶比率が75体積%以上であることを特徴とするジルコニウム-セリウム系複合酸化物、及び、塩基性硫酸ジルコニウムとセリウムイオンを含む溶液とを混合した後、当該混合液に塩基を添加することにより沈殿物を生成させることを特徴とするジルコニウム-セリウム系複合酸化物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジルコニウム及びセリウムを含む複合酸化物であって、(1)結晶相の95体積%以上がジルコニア-セリア系固溶体の立方晶であり、かつ、(2)当該複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上繰り返した後でも、当該立方晶比率が75体積%以上であることを特徴とするジルコニウム-セリウム系複合酸化物。

【請求項2】ジルコニウム及びセリウムを含む複合酸化物であって、(1)初期酸素吸着量が $800 \mu\text{mol}-\text{O}_2/\text{g}-\text{CeO}_2$ 以上であり、かつ、(2)当該複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上繰り返した後でも、当該初期酸素吸着量の70%以上の酸素吸着量を有することを特徴とするジルコニウム-セリウム系複合酸化物。

【請求項3】ジルコニウム及びセリウムを含む複合酸化物であって、(1)初期酸素吸着量が $800 \mu\text{mol}-\text{O}_2/\text{g}-\text{CeO}_2$ 以上であり、かつ、(2)当該複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上繰り返した後でも、当該初期酸素吸着量の70%以上の酸素吸着量を有することを特徴とする請求項1記載のジルコニウム-セリウム系複合酸化物。

【請求項4】複合酸化物を1100℃で熱処理した後の比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1～3のいずれかに記載のジルコニウム-セリウム系複合酸化物。

【請求項5】組成比率が、酸化ジルコニウムとして30～90重量%及び酸化セリウムとして10～70重量%である請求項1～4のいずれかに記載のジルコニウム-セリウム系複合酸化物。

【請求項6】さらに、希土類金属(セリウムを除く。)、チタン及びハフニウムの少なくとも1種を含有する請求項1～5のいずれかに記載のジルコニウム-セリウム系複合酸化物。

【請求項7】さらに、硫黄を硫酸態として3重量%を超えない範囲で含有する請求項1～6のいずれかに記載のジルコニウム-セリウム系複合酸化物。

【請求項8】塩基性硫酸ジルコニウムとセリウムイオンを含む溶液とを混合した後、当該混合液に塩基を添加することにより沈殿物を生成させることを特徴とするジルコニウム-セリウム系複合酸化物の製造方法。

【請求項9】混合液が、希土類金属(セリウムを除く。)、チタン及びハフニウムの少なくとも1種のイオンを含有する請求項8記載の製造方法。

【請求項10】請求項1～7のいずれかに記載のジルコニウム-セリウム系複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なジルコニウム-セリウム系複合酸化物及びその製造方法に関する。

さらに、本発明は、上記の複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒材料に関する。

【0002】

【従来技術】自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を同時に除去できる三元触媒においては、触媒活性成分として白金、ロジウム、パラジウム等の白金族元素とともに、その触媒活性を向上させるために酸化還元特性をもつ酸化セリウムが用いられている。

【0003】ところが、白金族元素と酸化セリウムを含む触媒では、800℃以上の高温下で酸化セリウムの酸化還元特性が著しく低下するため、その触媒性能が劣化しやすいことが知られている。

【0004】高温下での酸化セリウムの酸化還元特性を維持するために、セリウム以外の希土類金属及び/又はジルコニウムの酸化物を添加し、その結晶化を抑制する方法が提案されている(例えば、特開昭64-58347号、特開昭63-116741号等)。また、予め酸化セリウムと酸化ジルコニウムを複合酸化物として調製し、これを用いることも開示されている(例えば、特開昭62-168544号、特開平1-281144号、特開平4-284875号等)。

【0005】また、排ガス処理触媒の助触媒又は触媒担体としての機能を高めるために、酸化セリウムと酸化ジルコニウムを含む複合酸化物における比表面積の安定性及び酸化還元特性を改善する方法も開示されている(例えば、特開平4-55315号、特許第2698302号、特開平5-286772号、特開平9-278444号等)。そして、地球環境の環境保全対策が進んでいる今日では、排出ガスに関する法規制の強化に伴い、助触媒及び触媒担体に要求される比表面積の安定性及び酸化還元特性の劣化に対する耐久温度は約1000℃までに改善されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来の酸化セリウム-酸化ジルコニウムの複合酸化物における比表面積の安定性は1000℃加熱処理後で $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度、酸化還元特性は加熱処理していない複合酸化物でさえ酸素吸着量 $0.1 \text{ mmol}-\text{O}_2/\text{g}$ 程度である。

【0007】自動車の一定条件の走行下(例えば、日本では10モード走行時)では、浄化されなかった炭化水素の総排出量の大半が触媒が機能しはじめる温度よりも低温時に排出される。この触媒が機能しはじめる温度は T_{50} (最高浄化率の50%の浄化率に達する温度)と呼ばれている。触媒をよりエンジンに近づけることにより触媒が加熱されるまでの時間を短縮する試みがなされている。この施策によれば、触媒に求められている耐久温度は1000℃を超え、しかも急速な加熱、常温までの冷却という繰り返し熱サイクルに曝されることとなる。

このため、これらの要求を満足し得る新たな触媒材料の開発が必要となる。

【0008】一方、酸化セリウムと酸化ジルコニウムを均一に一体化する製法としては、一般的にはセリウムイオンを含む水溶液とジルコニウムイオンを含む水溶液に塩基を添加し、複合塩沈殿物を回収する方法がある（特開平9-278444号）。

【0009】ところが、上記方法による複合塩沈殿物は水分含有量の多いゲル状の嵩高い水酸化物であるため、不純物を除去するための濾過又は固液分離工程が余分に必要となる。そのため、1回当たりの処理速度が必然的に遅くなるだけでなく、酸化物に熱転換するために必要な熱エネルギーが膨大となる。このように、従来の製造方法は工業的規模での製造に適していると言えない。

【0010】従って、本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、特に、熱安定性及び酸化還元特性に優れたジルコニウム-セリウム系複合酸化物を提供することを主な目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、特定の製法により得られる複合酸化物が特異な性質を発現することを見出し、ついに本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、下記のジルコニウム-セリウム系複合酸化物及びその製造方法に係るものである。

【0013】1. ジルコニウム及びセリウムを含む複合酸化物であって、(1) 結晶相の95体積%以上がジルコニア-セリア系固溶体の立方晶であり、かつ、(2) 当該複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上繰り返した後でも、当該立方晶比率が75体積%以上であることを特徴とするジルコニウム-セリウム系複合酸化物（第一発明）。

【0014】2. ジルコニウム及びセリウムを含む複合酸化物であって、(1) 初期酸素吸着量が $800 \mu\text{mol-O}_2/\text{g-CeO}_2$ 以上であり、かつ、(2) 当該複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上繰り返した後でも、当該初期酸素吸着量の70%以上の酸素吸着量を有することを特徴とするジルコニウム-セリウム系複合酸化物（第二発明）。

【0015】3. 塩基性硫酸ジルコニウムとセリウムイオンを含む溶液とを混合した後、当該混合液に塩基を添加することにより沈殿物を生成させることを特徴とするジルコニウム-セリウム系複合酸化物の製造方法。

【0016】さらに、本発明は、上記第1項又は第2項に記載のジルコニウム-セリウム系複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒材料に係るものである。

【0017】

【発明の実施の形態】第一発明のジルコニウム-セリウム系複合酸化物は、ジルコニウム及びセリウムを含む複

合酸化物であって、(1) 結晶相の95体積%以上がジルコニア-セリア系固溶体の立方晶であり、かつ、

(2) 当該複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上（特に3回以上）繰り返した後でも、当該立方晶比率が75体積%以上であることを特徴とする。

【0018】複合酸化物における結晶相の95体積%以上、好ましくは99体積%以上がジルコニア-セリア系固溶体の立方晶である。この立方晶比率を95体積%以上とすることにより、触媒材料等として優れた性能を発揮することができる。

【0019】また、上記複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上繰り返した後でも、上記立方晶比率が75体積%以上、好ましくは80体積%以上である。従って、例えば上記工程を2回繰り返した場合に上記立方晶比率の範囲内にある複合酸化物は本発明に包含される。

【0020】上記工程は、具体的には、上記複合酸化物5gをルツボにとり、予め1000℃に加熱されている電気炉中で酸化雰囲気中1000℃で3時間熱処理し、次いで電気炉からルツボを取り出してデシケーター中で室温（約18℃）まで放置冷却する。この加熱・冷却サイクルを2回以上繰り返す（以下、第二発明、実施例においても同じ）。

【0021】第二発明のジルコニウム-セリウム系複合酸化物は、ジルコニウム及びセリウムを含む複合酸化物であって、(1) 初期酸素吸着量が $800 \mu\text{mol-O}_2/\text{g-CeO}_2$ 以上であり、かつ、(2) 当該複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上（特に3回以上）繰り返した後でも、当該初期酸素吸着量の70%以上の酸素吸着量を有することを特徴とする。

【0022】初期酸素吸着量は、 $800 \mu\text{mol-O}_2/\text{g-CeO}_2$ 以上、好ましくは $1000 \mu\text{mol-O}_2/\text{g-CeO}_2$ 以上である。

【0023】また、上記複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上繰り返した後でも、当該初期酸素吸着量の70%以上、好ましくは80%以上の酸素吸着量を有する。すなわち、第二発明では、酸素吸着量の劣化率が30%未満であることが好ましい。

【0024】第二発明は、さらに第一発明の要件を備えていることが好ましい。すなわち、(1) 結晶相の95体積%以上がジルコニア-セリア系固溶体の立方晶であり、かつ、(2) 当該複合酸化物を1000℃で熱処理した後に室温まで冷却する工程を2回以上（特に3回以上）繰り返した後でも、当該立方晶比率が75体積%以上であることが好ましい。

【0025】第一発明及び第二発明（以下、両者をまとめて「本発明」という）は、さらに、複合酸化物を11

00℃で熱処理した後の比表面積（BET法）が10m²/g以上、特に20m²/g以上であることが好ましい。特に、1100℃で3時間熱処理した後の比表面積が上記値となることが好ましい。

【0026】本発明における組成比率は、最終製品の用途等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は酸化ジルコニウムとして30～90重量%及び酸化セリウムとして10～70重量%、好ましくは酸化ジルコニウムとして40～70重量%及び酸化セリウムとして30～60重量%とすれば良い。

【0027】本発明では、必要に応じて他の金属（第三金属）が含まれていても良い。例えば、スカンジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム等の希土類金属のほか、チタン、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、タングステン、インジウム、スズ、アンチモン、リン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上で用いることができる。本発明では、この中でも、特に、希土類金属（セリウムを除く。）、チタン及びハフニウムの少なくとも1種が好ましい。この場合、少なくともランタン、プラセオジウム及びネオジウムの少なくとも1種を含んでいることがより好ましい。これらの第三金属を添加することにより、結晶相の制御又は酸化還元特性の熱サイクル安定性をより確実に向上させることができる。

【0028】これら第三金属の含有量は、用いる第三金属の種類、最終製品の用途等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は、酸化物として複合酸化物中30重量%以下、好ましくは1～15重量%、より好ましくは5～14重量%とすれば良い。

【0029】さらに、本発明では、硫黄を硫酸態（SO₄）で含有させることもできる。これにより、特に酸化還元特性をさらに高めることができる。この硫酸態硫黄の含有量は、複合酸化物の組成、最終製品の用途等によって適宜変更することができるが、通常は複合酸化物中3重量%を超えない範囲、好ましくは0.05～1.5重量%とすれば良い。

【0030】本発明複合酸化物の製造方法としては、例えば塩基性硫酸ジルコニウムとセリウムイオンを含む溶液とを混合した後、当該混合液に塩基を添加することにより沈殿物を生成させることにより実施することができる。

【0031】塩基性硫酸ジルコニウムとしては、特に制限されず、例えばZrOSO₄・ZrO₂、5ZrO₂・3SO₃、7ZrO₂・3SO₃等で示される化合物の水和物が挙げられる。これらは1種又は2種以上で使用する事ができる。

【0032】一般に、これらの塩基性塩は、溶解度の小

さい光学的測定による粒径が数十オングストロームの微粒子の凝集体として0.1～十数μmの粒径を有する凝集粒子として得られるものであり、公知の製法で得られたもの又は市販品を用いることができる。例えば、「Gmelin Handbuch, TEIL 42; Zirkonium (ISBN3-540-93242-9, 334-353, 1958)」等に記載されたものも使用できる。

【0033】セリウムイオンを含む溶液は、セリウムイオン（一般にCe³⁺、Ce⁴⁺で示されるもの）が安定に存在するものであれば特に制限されず、例えばセリウム塩を適当な溶媒に溶解させた溶液が使用できる。セリウム塩としては、例えばセリウムの硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の無機酸塩、セリウムの酢酸塩、シュウ酸塩等の有機酸塩を用いることができる。より具体的には、硝酸セリウム(III)、硝酸セリウム(IV)、塩化セリウム(III)、硫酸セリウム(IV)、硝酸アンモニウム(III)等が挙げられる。

【0034】また、上記溶媒としては、セリウム塩、ジルコニウム塩等を溶解できるものであれば特に制限されないが、通常は水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール等）等が使用できる。溶液の濃度は、複合酸化物の組成比率等によって適宜変更できるが、通常1～25重量%程度、好ましくは10～20重量%とすれば良い。

【0035】さらに、複合酸化物に第三金属を含有させる場合は、混合液中に当該金属のイオンを含有させれば良い。例えば、第三金属を含む化合物（例えば、第三金属の硫酸塩、硝酸塩、塩化物等の無機酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等の有機酸塩等）をそのままセリウムイオンを含む溶液又は混合液に配合したり、あるいは予め上記化合物の溶液を調製し、この溶液を上記溶液、混合液又は塩基性硫酸ジルコニウムに配合しても良い。

【0036】さらに、複合酸化物に硫酸態硫黄を含有させる場合は、硫酸イオンを含有する溶液を添加したり、あるいは塩基性硫酸ジルコニウムの硫酸イオンを保持するようにすれば良い。硫酸イオンを含有する溶液を添加する場合は、硫酸イオンを含む化合物（例えば、硫酸、あるいは硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩等）を前記溶液に添加したり、あるいは予め添加成分の溶液を調製し、この溶液を前記溶液又は塩基性硫酸ジルコニウムに配合すれば良い。塩基性硫酸ジルコニウムの硫酸イオンを保持する方法としては、例えば塩基を添加して水酸化物を生成させる時のpHを変化させ、硫酸イオンが脱離しないように制御すれば良い。

【0037】塩基性硫酸ジルコニウムとセリウムイオンを含む溶液との配合割合は、前記の組成比率となるように、溶液の濃度等を適宜調節して決定することができる。また、混合液の温度は、通常80℃以下、好ましくは20～50℃とすれば良い。

【0038】次いで、塩基性硫酸ジルコニウムとセリウムイオンを含む溶液とを混合した後、当該混合液に塩基を添加して沈殿物を生成させる。

【0039】塩基としては、特に制限されず、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア等の公知のアルカリ剤を用いることができる。本発明では、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強アルカリを用いることが好ましい。また、これら塩基は、水溶液として添加することが好ましい。この場合、水溶液の濃度は、pH調整が可能な限り特に限定されないが、通常5～50重量%程度、好ましくは20～25重量%とすれば良い。

【0040】本発明では、塩基の添加量（すなわちpH）を変化させることにより、特に複合酸化物中の硫酸態硫黄の含有量を制御することができる。混合液のpHは、通常は12以上14未満とすれば良い。この範囲内で所望の含有量に応じた塩基の添加量を適宜設定すれば良い。

【0041】生成した沈殿物は、公知の共沈法等で採用されている回収方法に従ってろ過、水洗等をした後、公知の固液分離方法により回収することができる。回収された沈殿物は、必要に応じて乾燥しても良い。乾燥は、自然乾燥又は加熱乾燥のいずれであっても良い。

【0042】本発明では、さらに必要に応じて沈殿物を焼成しても良い。焼成条件は、特に制限されないが、通常は酸化性雰囲気中又は大気中で400℃以上で焼成すれば良い。焼成温度の上限は、所望の複合酸化物が得られる限り特に制限されない。焼成時間は、焼成温度等に応じて適宜設定すれば良いが、焼成物の温度が設定温度に達してから通常1～8時間程度とすれば良い。焼成後は、必要に応じて公知の粉碎処理、分級処理等を行っても良い。

【0043】本発明の排ガス浄化用触媒材料は、本発明ジルコニウム－セリウム系複合酸化物を含み、例えば触媒、助触媒、触媒担体等として用いることができる。特に、エンジン直下における排ガス浄化用の活性成分である貴金属（例えば、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム等）の働きを補助する助触媒として有用である。また、OBD-II規制のモニタリングに対応したOSC（酸素吸着）構成物としても好適に用いることができる。

【0044】

【作用】本発明の製造方法では、塩基性硫酸ジルコニウムとセリウムイオンとを含む混合液に塩基を添加することにより、塩基性硫酸ジルコニウム中の硫酸イオンと塩基により供給される水酸化物イオン（OH⁻）の中和反応と、セリウムイオンと水酸化物イオンの中和反応とが同時に進行する。

【0045】このとき、セリウムイオンは、硫酸イオンとの化学的親和性により塩基性硫酸ジルコニウムの硫酸

サイト近傍に選択的に存在し、塩基性硫酸ジルコニウム（中和反応の進行度合によっては水酸化ジルコニウム）の表面においても水酸化される。この現象は、一般的には後期沈殿又は共沈殿の原理に従うものである。

【0046】本発明では、この特徴的な反応を利用することにより、ジルコニウムとセリウムが均一に一体化した沈殿物を効率的に得ることができる。また、この反応過程において、ジルコニウム及びセリウムと硫酸イオンの化学親和性の差により塩基性硫酸ジルコニウムに含まれる硫酸イオンは、ジルコニウムから脱離した後、いったんセリウムイオン（又は水酸化セリウム）と化合（又は化学吸着）した中間体を生成する。この現象は、硫酸態硫黄の複合酸化物中での含有量が、酸化ジルコニウムに起因する比表面積の熱安定性ではなく、酸化セリウムに起因する酸化還元特性に大きく影響することからも明らかである。

【0047】

【発明の効果】本発明の製造方法では、特にジルコニウム前駆体として塩基性硫酸ジルコニウムを用いることから、化学的均一性の高いジルコニウム－セリウム系複合酸化物を再現性良く、かつ、効率的に製造することができる。工業的規模での生産に適している。

【0048】本発明のジルコニウム－セリウム系複合酸化物は、化学的均一性の高い構造を有するので、熱安定性及び酸化還元特性に優れている。従って、特に、加熱－冷却サイクルに対しても、優れた熱安定性及び酸化還元特性を維持することができる。

【0049】このため、これを内燃機関における排ガス浄化用触媒材料（触媒、助触媒、触媒担体等）として使用する場合、エンジンの停止－始動－加速－停止による加熱－冷却サイクルにおいても、結晶構造の変化がほとんどなく、優れた酸化還元特性が安定して得ることができる。

【0050】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより明確にする。但し、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。各物性値の測定方法は次の方法により行った。なお、実施例におけるジルコニウムには、不可避不純物としてハフニウム（酸化ハフニウムとして1.3～2.5重量%）を含有している。

（1）複合酸化物の組成比率

ICP－発光分光分析法で調べた。

（2）酸素吸着量

装置「マルチタスクTPD（TPD-1-AT）」（日本ベル製）を用い、600℃における酸素パルス法により測定した。

（3）酸素吸着量の劣化率（OSC）

下式で示すように、複合酸化物の初期酸素吸着量（OSC₀）と加熱－冷却サイクル2回繰り返した後の酸素吸着量（OSC₂）との差を初期酸素吸着量で除すること

により求めた。

$$【0051】OSC(\%) = [(OSC_0 - OSC_2) / OSC_0] \times 100$$

(4) 結晶相における立方晶比率

下式で示すように、複合酸化物の立方晶及び純酸化セリウム単体の立方晶の結晶面(111)の強度和(Ia+Ib)で複合酸化物の立方晶の結晶面(111)の強度(Ia)を除することにより求めた。なお、各強度は、装置「ガイガーフレックスRAD-2C」(リガク製)を用いて測定した。

$$【0052】立方晶比率(体積\%) = [Ia / (Ia + Ib)] \times 100$$

(5) 硫酸態硫黄含有量

装置「HORIBA EMIA-520」(堀場製作所製)を用い、プラズマ燃焼-赤外線吸収法により測定した。

【0053】実施例1

塩基性硫酸ジルコニウム(酸化ジルコニウムとして86g含有)を水1000g中に分散し、さらに硝酸セリウム水溶液(酸化セリウムとして88g含有)、硝酸ランタン水溶液(酸化ランタンとして18g含有)及び硝酸プラセオジウム水溶液(酸化プラセオジウムとして8g含有)を添加して混合液を調製した。

【0054】次いで、25重量%水酸化ナトリウム水溶液を、混合液のpHが13.5となるまで添加して沈殿物を得た。生成した沈殿物を固液分離して回収し、固形*

表1 実施例2～5における調製条件

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
塩基性硫酸ジルコニウム	120	120	104	144
硝酸セリウム水溶液	60	60	72	42
硝酸ランタン水溶液	20	10	16	4
硝酸プラセオジウム水溶液	—	10	8	—
硝酸ネオジウム水溶液	—	—	—	10

(但し、表中の数値は各組成の酸化物としての重量)

【0059】

※ ※【表2】

表2 実施例2～5における組成割合及び特性値

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
酸化ジルコニウム(%)	60.1	59.8	52.0	71.8
酸化セリウム(%)	29.8	29.8	36.0	21.2
酸化ランタン(%)	9.6	4.8	8.0	1.9
酸化プラセオジウム(%)	—	4.9	3.8	—
酸化ネオジウム(%)	—	—	—	5.1
硫酸態硫黄(%)	0.5	0.7	0.2	0.05
初期酸素吸着量(μmol-O ₂ /g)	358	321	362	254
初期酸素吸着量(μmol-O ₂ /g-CeO ₂)	1201	1077	1008	1198
酸素吸着量の劣化率(%)	10	12	10	10
立方晶比率(%)	88	85	92	99
酸素吸着量(1100℃)(μmol-O ₂ /g-CeO ₂)	1040	734	878	1052
比表面積(1100℃)(m ² /g)	24	21	15	28

【0060】比較例1

硝酸ジルコニウム水溶液(酸化ジルコニウムとして24g含有)に、硝酸セリウム水溶液(酸化セリウムとして74g含有)及び硝酸ランタン水溶液(酸化ランタンとして2g)を添加して混合液を調製し、さらに硫酸アン

* 分を大気中660℃で3時間焼成した。

【0055】得られた複合酸化物の結晶相は単一の立方晶であり、初期酸素吸着量は412μmol-O₂/g(940μmol-O₂/g-CeO₂)であった。組成比率は、酸化ジルコニウム42.9重量%、酸化セリウム43.8重量%、酸化ランタン9.1重量%及び酸化プラセオジウム4.1重量%であった。硫酸態硫黄含有量は0.1重量%であった。また、加熱-冷却サイクル後における立方晶比率は100体積%、酸素吸着量の劣化率は7%であった。1100℃で3時間熱処理した後のBET比表面積は22m²/gであり、また酸素吸着量は840μmol-O₂/g-CeO₂であった。

【0056】実施例2～5

塩基性硫酸ジルコニウム、硝酸セリウム水溶液、硝酸ランタン水溶液及び硝酸プラセオジウムを表1に示す比率(g)で配合したほかは、実施例1と同様にして複合酸化物を作製した。得られた各複合酸化物の立方晶率はいずれも95体積%以上であった。

【0057】各複合酸化物の組成比率、硫酸態硫黄の含有量、初期酸素吸着量、加熱-冷却サイクル後における立方晶比率及び酸素吸着量の劣化率、ならびに1100℃で3時間熱処理した後の酸素吸着量及びBET比表面積をそれぞれ表2に示す。

【0058】

【表1】

モニウム2g添加した。この混合液に、25重量%アンモニア水をpHが10.2となるまで添加して沈殿物を生成させた。沈殿物を固液分離し、得られた固形分を大気中660℃で3時間焼成した。この複合酸化物の結晶相は、2種類の立方晶、すなわち複合酸化物の立方晶と

酸化セリウム単体の立方晶とが混在していた。実施例 1 と同様にして、得られた複合酸化物の各物性を調べた。その結果を表 3 に示す。

【0061】比較例 2

水酸化ジルコニウム水溶液（酸化ジルコニウムとして 84 g 含有）に、硝酸セリウム水溶液（酸化セリウムとして 116 g 含有）を添加して混合液を調製した。混合液に、25 重量%アンモニア水を pH が 10.2 となるま*

* で添加して沈殿物を生成させた。沈殿物を固液分離し、得られた固形分を大気中 660℃ で 3 時間焼成した。この複合酸化物の結晶相は、2 種類の立方晶、すなわち複合酸化物の立方晶と酸化セリウム単体の立方晶とが混在していた。実施例 1 と同様にして、得られた複合酸化物の各物性を調べた。その結果を表 3 に示す。

【0062】

【表 3】

	比較例 1	比較例 2
酸化ジルコニウム (%)	23.8	42.1
酸化セリウム (%)	73.2	57.9
酸化ランタン (%)	2.0	—
硫酸態硫黄 (%)	1.0	—
初期酸素吸着量 ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$)	467	474
初期酸素吸着量 ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g-CeO}_2$)	632	817
酸素吸着量の劣化率 (%)	61	42
立方晶比率 (%)	20	59
酸素吸着量 (1100℃) ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g-CeO}_2$)	175	355
比表面積 (1100℃) (m^2/g)	6	8

【0063】試験例 1

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 で得られた複合酸化物について、加熱・冷却サイクル（熱処理サイクル）試験を 4 回繰り返した。各試料について加熱・冷却サイクル 1 回ごとに X 線回折分析を行った。その結果をそれぞれ図 1～3 に示す。また、各試料について、加熱・冷却サイクル 1 回ごとに OSC を測定した。その結果を図 4 に示す。

【0064】図 1～3 から、比較例 1 及び 2 の複合酸化物では、熱処理サイクルを繰り返すことによって、セリア (111) 面に相当するピークの強度が強くなり、ジルコニア-セリア系固溶体の立方晶 (111) 面に相当するピークの強度が低下していることがわかる。これは、セリアのシンタリングが進行し、触媒性能が低下していることを示すものである。これに対し、実施例 1 の複合酸化物は、熱処理サイクルを繰り返しても、ジルコニア-セリア系固溶体の立方晶が優位であり、純粋なセリアの生成が阻止され、安定化していることがわかる。

【0065】また、図 4 より、比較例 1 及び 2 の複合酸化物では、熱処理サイクルを繰り返すことによって、酸素吸着量が大幅に低下していることがわかる。これに対し、実施例 1 では、そのような低下が認められず、比較的安定した性能を発揮できることがわかる。

【0066】試験例 2

実施例 5 で得られた複合酸化物について、試験例 1 と同様の加熱・冷却サイクル（熱処理サイクル）試験を行った。その結果を図 5 に示す。また、試験例 1 と同様に、

加熱・冷却サイクル 1 回ごとに OSC を測定した。その結果を図 6 に示す。

【0067】図 5 より、実施例 5 の複合酸化物は、実施例 1 と同様、熱処理サイクルを繰り返しても、ジルコニア-セリア系固溶体の立方晶が優位であり、純粋なセリアの生成が阻止され、安定化していることがわかる。また、図 6 より、実施例 5 では、酸素吸着量の大幅な低下が認められず、比較的安定した性能を発揮できることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 の複合酸化物について熱処理サイクル試験を行ったときの X 線回折分析の結果を示す図である。

【図 2】比較例 1 の複合酸化物について熱処理サイクル試験を行ったときの X 線回折分析の結果を示す図である。

【図 3】比較例 2 の複合酸化物について熱処理サイクル試験を行ったときの X 線回折分析の結果を示す図である。

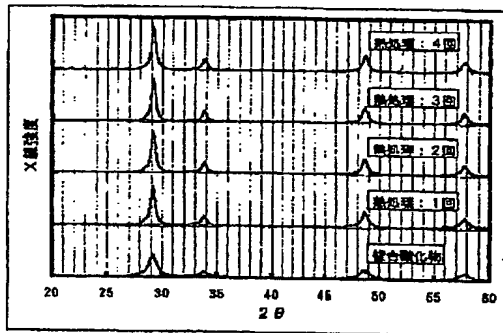
【図 4】実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の各複合酸化物について熱処理サイクル試験を行ったときの OSC 測定結果を示す図である。

【図 5】実施例 5 の複合酸化物について熱処理サイクル試験を行ったときの X 線回折分析の結果を示す図である。

【図 6】実施例 5 の複合酸化物について熱処理サイクル試験を行ったときの OSC 測定結果を示す図である。

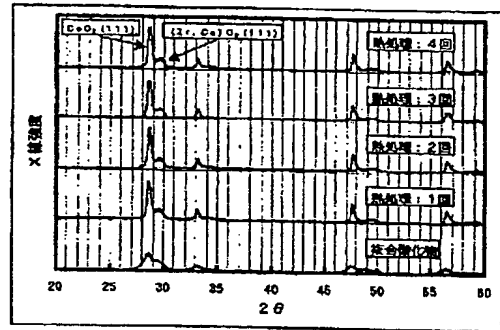
【図1】

図1 実施例1の複合酸化物における繰り返し熱処理後のX線回折スペクトル例



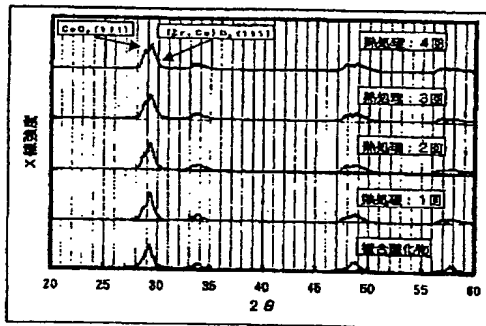
【図2】

図2 比較例1の複合酸化物における繰り返し熱処理後のX線回折スペクトル例



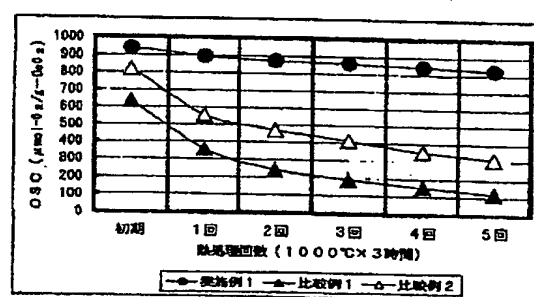
【図3】

図3 比較例2の複合酸化物における繰り返し熱処理後のX線回折スペクトル例



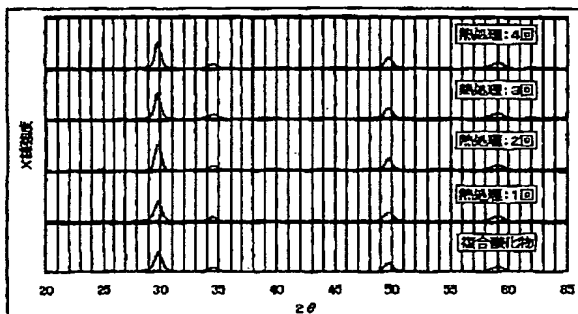
【図4】

図4 繰返し熱処理による酸素吸着量の変化例



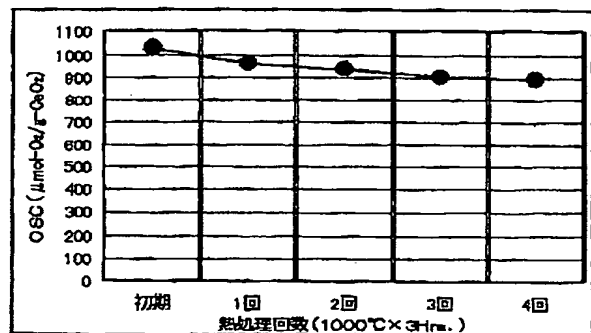
【図5】

図5 実施例5の複合酸化物における繰り返し熱処理後のX線回折スペクトル例



【図6】

図6 実施例5の複合酸化物における繰り返し熱処理による酸素吸着量の変化例



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
B01J 27/053

識別記号

F I
B01D 53/36

テーマコード(参考)

104A

(72)発明者 大内 公夫
大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38
号 第一稀元素化学工業株式会社内